

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-280335

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>C 22 B 34/12  
C 22 C 14/00

識別記号

103

庁内整理番号

6554-4K  
Z-6411-4K

⑬ 公開 昭和62年(1987)12月5日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁) 5

⑭ 発明の名称 高純度チタン材とその製造方法

⑮ 特 願 昭61-123463

⑯ 出 願 昭61(1986)5月30日

⑰ 発 明 者 霜 鳥 一 三 横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜金属工場内

⑱ 発 明 者 越 智 義 春 横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜金属工場内

⑲ 発 明 者 石 原 秀 夫 横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜金属工場内

⑳ 発 明 者 梅 木 武 則 横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜金属工場内

㉑ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 川崎市幸区堀川町72番地

㉒ 代 理 人 弁 理 士 津 国 肇

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

高純度チタン材とその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 酸素含有量250ppm以下；鉄、ニッケル、クロムの各元素の含有量10ppm以下；ナトリウム、カリウムの各元素の含有量0.1ppm以下；であることを特徴とする高純度チタン材。

(2) 高純度チタン材のウラン、トリウム、の含有量が、いずれも0.001ppm以下である特許請求の範囲第1項記載の高純度チタン材。

(3) 溶融塩電解法によって得た粗チタン材を $5 \times 10^{-5}$ abar以下の高真空中で溶解することを特徴とする高純度チタン材の製造方法。

(4) 溶解が、電子線溶解(EB溶解)である特許請求の範囲第3項記載の高純度チタン材の製造方法。

(5) 粗チタン材が針状チタン材である特許請求の範囲第3項記載の高純度チタン材の製造方法。

(6) 溶融塩電解法で針状チタン材を得、該針状チ

タン材をそのまま電子線溶解する特許請求の範囲第4項又は第5項記載の高純度チタン材の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

本発明は高純度チタン材に関し、更に詳しくは、半導体素子の表面に配線網を形成する際に用いる材料として有用な高純度チタン材に関する。

(従来技術)

各種の半導体素子の表面には、その使用目的に応じて、導電性金属材料を用いて複雑模様の配線網が形成されている。この配線網を形成するためには、通常、まず、半導体素子の表面に例えばスパッタ法を適用してa-Si、Al、Auなどの導電性金属の薄膜を形成し、その後この薄膜に所定のエッチング処理を施して所望する配線回路以外の部分を除去して配線網を残置せしめるのである。

ところで、最近は素子の軽薄短小化が進められているが、その一環として配線網を濃密に形成する、つまり回路幅を狭小にしたり回路の厚みを薄くしたりする努力がなされている。

このように半導体素子における集積度が向上していくと、用いた配線材料の配線抵抗による信号の遅延問題が生じたり、または、その材料が低融点材料であった場合には素子の作動時に配線網における抵抗発熱によって材料の融解現象が起るという問題が生じはじめる。

このようなことから、配線材料としては、高融点であると同時に低抵抗であり、またLSI、VLSI、ULSIのプロセスを大幅に変更することが必要である材料が強く要望されているが、そのような材料としては、Mo、Taと並んでTiが注目されている。

一方、半導体素子の表面に配線網を形成する前段の工程である導電性金属薄膜の形成工程には、スパッタ法が主に適用されている。

この方法は、半導体素子の表面に形成すべき

素子がダメージを受け結局は素子の動作信頼性が著しく低下するのである。

ところで、Ti材の製造方法としては現在のところ次の3つの方法が広く適用されている。

その1つは、TiCl<sub>4</sub>のようなTi化合物をNa、K、Mgのような活性金属で熱還元する方法で、クロール(Kroll)法、ランター(Hunter)法と呼ばれている。第2の方法は、TiCl<sub>4</sub>のようなチタン化合物を熱分解する方法で、アイオダイド(Iodide)法と呼ばれている。そして第3の方法は、例えばTiO<sub>2</sub>-NaF-KF、CaCl<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>等を熔融塩電解する方法である。

このようにして製造されたTi材は通常スポンジ状又は針状をしているので、一般には、次にこのTi材を例えば $10^{-2} \sim 10^{-3}$  Torrの真空中でアーク溶融してインゴットとし、それをターゲット材として使用する。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、上記した従来方法で製造さ

薄膜の構成材料から成るターゲットに所定のイオン種を入射してターゲット構成材料を叩き出しこれを半導体素子表面に被着せしめる方法である。

このスパッタ法の適用に際しては、上記したような金属材料でスパッタ用のターゲットを製造することが必要である。

すなわち、Tiの配線網を形成するときには、ターゲットにTi材を用いるのである。この場合のTi材は高純度であることが必須条件となる。

例えば、Ti材に不純物として酸素が含有されている場合には、形成された薄膜の電気抵抗が大きくなって配線網の溶断等の事故が多発しはじめ、Fe、Ni、Crのような重金属はVLSIなどと形成された薄膜との界面接合部におけるリーク現象の原因を構成し、Na、Kのようなアルカリ金属はVLSI等の上の絶縁膜中を容易に遊動して素子特性を劣化させるからである。また、U、Thはそれらの放射するα線により素

れたTi材は、いずれもその純度は2N~3N程度であり、64Kビット用のスパッタターゲットとしては使用できるが、しかし256Kビット、1Mビット、更には4Mビット以上の場合には配線材料のターゲット材としては不適當である。

すなわち、前述したようにTi材中の各不純物は少なければ少ないほど配線材料としては好適であり、例えば4M以上のLSI用の配線材料を考えた場合、酸素は250ppm以下、重金属は10ppm以下、アルカリ金属は0.01ppm以下であることを必要とすることが見出されたが、しかし、上記したような従来の工業的方法ではこのように高純度のチタン材の製造が極めて困難である。

本発明は、LSIの配線材料としてのTi材における上記した問題を解消し、素子機能に悪影響を及ぼす不純物元素の含有量が極めて少なくしかも工業的に容易に製造することができる高純度Ti材の提供を目的とする。

[発明の構成]

(問題点を解決するための手段・作用)

本発明者らは上記目的を達成すべく前述した各製造法につき鋭意検討を加えた結果、鉾石から得られたスポンジ状又は針状のTi材をアーク溶解して製造すると、たとえそのTi材が高純度のものであっても得られたインゴットにおいて酸素含有量だけは増加するという事実を見出した。具体的には、1回のアーク溶解で200~300ppmの増量である。この新たな知見に基づき更に研究を進め、熔融塩電解法で針状チタン材を製造し、このチタン材をアーク溶解法に代えて電子線溶解法(EB法)で $5 \times 10^{-5}$ abar以下の高真空下において溶解してインゴットにすると、このインゴットは、前述した酸素; Fe, Ni, Cr等の重金属; Na, K等のアルカリ金属の含有量が極めて少なくなり、LSI, VLSI, ULSIなどの配線材料として有用であるとの事実を見出し本発明の高純度Ti材を開発するに至った。

すなわち、本発明の高純度Ti材は、酸素含

れる。

得られた針状Tiは次に、外部からの汚染を防止しながらEB溶解炉に送入される。上記の熔融塩電解法で得られた針状Tiを通常はプレスでコンパクト化し、これを電極としてEB溶解することが考えられるが、しかし、その場合は工具、コンパクト成形時の変形で汚染するので、本発明においては、この外部汚染を防止するために、針状Tiをそのまま真空中でバイブレーター式グラニュー投入したのちEB溶解を実施することが必要である。

EB溶解炉においては、炉内を $5 \times 10^{-5}$ abar以下、好ましくは $2 \times 10^{-5}$ abar以下の真空度に保持し、かつフロンパッフルで拡散ポンプオイルの炉内への混入を防止しつつ、針状TiのEB溶解を行なう。

EB溶解時における操作条件は格別限定されるものではないが、Na, Kの精製効果や酸素の汚染吸収を考慮して溶解速度を選定することが求められる。例えば、1.75~2.3kg/hrが好

ましい条件である。有量250ppm以下; Fe, Ni, Crの各元素の含有量10ppm以下; Na, Kの各元素の含有量0.1ppm以下;であることを特徴とし、かつ工業的規模での大量製造が可能なTi材であることを特徴とし、その製造方法は、熔融塩電解法によって得た粗チタン材を電子線溶解することを特徴とする。

本発明のTi材は例えば次のようにして製造することができる。

まず最初に、熔融塩電解法によって針状Tiを製造する。Ti原料としては例えば $K_2TiF_6$ を用い、とくにU, Thの含有量の少ない $TiO_2$ を用いることが好ましい。電解浴としては、 $K_2TiFe- NaCl$ などが好ましく、また電解温度は730~755℃、電圧6.0~8.0Vが好適である。

このような条件下で熔融塩電解することより、通常は、酸素100~160ppm; Fe, Cr, Niがそれぞれ0.75~6ppm; Na, Kがそれぞれ96~325ppmである針状Tiが得ら

る。

この過程で、通常アーク溶解法を適用したときに生起する酸素含有量の増加という問題は真空排気のコングタンスの大幅な改善によりなくなり、得られたEB製造材において酸素は250ppm以下に抑制され、また、他の不純物元素も減少することはあれ増量することはなくなる。

(実施例)

実施例

電解浴:  $K_2TiF_6 - NaCl$  (重量比、 $K_2TiF_6$  16%,  $NaCl$  84%)、電解温度755℃、電流200A、電圧80Vで熔融塩電解して、酸素含有量100~160ppm、Fe 10ppm以下、Cr 18ppm以下、Ni約1ppm、Na約325ppm、K約175ppmの針状Ti材を製造した。このTi材をそのままグラニュー投入機に押入し真空中で外部汚染を防止しながら真空中でEB溶解炉に投入した。炉内を $1 \times 10^{-5}$ abarの高真空にし、フロンパッフルで拡散ポンプオイルの混入を防ぎ、20KV、フィラメント

電流1.3~1.5A、EB出力26~30KW、  
溶解速度2kg/hrの条件でEB溶解して直径80  
mmのインゴットを製造した。

得られたインゴットの元素分析を行ないその結  
果を表に示した。

同様の針状Ti材を真空度 $8 \times 10^{-4}$ mmHgの  
アーク溶解で製造してインゴット(比較例1)と  
し、このインゴットの分析結果も併記した。

また、クロール法、アイオダイド法で製造した  
スポンジ状Tiの分析データもそれぞれ比較例  
2、比較例3として表に示した。

不純物の種類	実施例	比較例1	比較例2	比較例3
		ppm 200~300	ppm 400	ppm 20~100
酸素	100~150			
Fe	0.4~0.8	3~5	50	20
Cr	0.3~0.5	3~8	10	15
Ni	0.1~0.3	0.75	50	20
Na	0.05	0.7	0.05	10
K	0.05	0.5	0.05	10
U				
Th				
		<0.001	<0.001	<0.001
		"	"	"

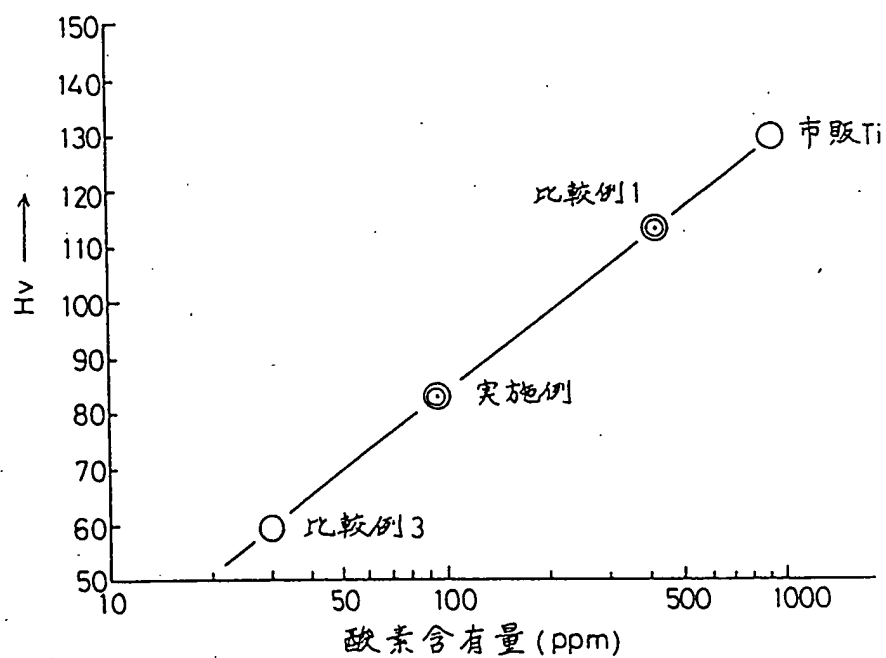
次に参考のため、実施例のTi材、比較例1の  
Ti材、比較例3のTi材および市販のTi材  
(酸素含有量約1000ppm)につき、それぞれ  
表面硬さ(ヴィッカース硬さ:HV)を測定し各個  
と酸素含有量との関係を図に示した。

#### 【発明の効果】

以上の結果から明らかなように、本発明のチ  
タン材は、LSI、VLSI、ULSIなどの配  
線材料としてみた場合、忌避すべき不純物元素の  
含有量が非常に少ない。そして、その製造方法も  
極めて工業的であり、そのことは、比較的の不純物  
含有量の少ないアイオダイド法が生産性の低い方  
法であることに比べて有用であるといえる。

#### 4. 図面の簡単な説明

図は、各種Ti材の酸素含有量(ppm)とヴィッ  
カース硬さ(HV)との関係を表わす図である。



第1頁の続き

⑦発明者 石 上

隆 横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜金属工場  
内

手 続 補 正 書

昭和 61 年 7 月 8 日

特許庁長官 宇 賀 道 郎 殿

## 1. 事件の表示

昭和 61 年特許願第 1 2 3 4 6 3 号

## 2. 発明の名称

高純度チタン材とその製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (307) 株式会社 東芝

## 4. 代理人

住所 〒107 東京都港区赤坂2-10-3 第一信和ビル

氏名 弁理士 (7866) 津 園 幸

## 5. 補正命令の日付 目録

## 6. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容 方式  
審査

した。」の後に「これを鍛造しスパッタターゲットとし、ULSIに用いた。」を挿入する。

(1) 明細書第3頁第9行目に記載の「材料の溶解現象」を「配線の断線」と補正する。

(2) 明細書第3頁第15行目に記載の「Mo, Ta」を「Mo, W, Ta」と補正する。

(3) 明細書第4頁第18行目に記載の「上の絶縁膜中」を「Si」と補正する。

(4) 明細書第5頁第8行目に記載の「TiCl<sub>4</sub>」を「TiI<sub>4</sub>」と補正する。

(5) 明細書第5頁第11~12行目に記載の「TiO<sub>2</sub>-NaF-KF, CaCl<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>」を「TiCl<sub>4</sub>、或いはK<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>」と補正する。

(6) 明細書第7頁第7行目に記載の「含有量だけは」を「含有量は」と補正する。

(7) 明細書第7頁第14行目に記載の「前述した酸素：」を「前述した酸素の汚染はなく、」と補正する。

(8) 明細書第10頁第17行目に記載の「押入」を「挿入」と補正する。

(9) 明細書第11頁第3行目に記載の「を製造

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

62-280335  
手続補正書

昭和63年 4月 20日

昭和 61 年特許願第 123463 号(特開 昭  
62-280335 号, 昭和 62 年 12 月 5 日  
発行 公開特許公報 62-2804 号掲載)につ  
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ  
たので下記のとおり掲載する。 3 ( 1 )

特許庁長官 小 川 邦 夫 殿

Int. Cl. 1	識別記号	庁内整理番号
C22B 34/12 C22C 14/00	103	7619-4K Z-6735-4K

1. 事件の表示

昭和 61 年特許願第 123463 号

2. 発明の名称

高純度チタン材とその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 (307) 株式会社 東 芝

4. 代 理 人

住 所 〒107 東京都港区赤坂2-10-8 第一信和ビル

氏 名 弁 理 士 (7866) 津 田 啓 一  
電話 (536)1738-

5. 補正命令の日付 目 発

6. 補正の対象 明細書全文及び図面

7. 補正の内容 別紙のとおり

明 細 書

1. 発明の名称

高純度チタン材とその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 酸素含有量 250 ppm 以下; 鉄, ニッケル, クロムの各元素の含有量 10 ppm 以下; ナトリウム, カリウムの各元素の含有量 0.1 ppm 以下; であることを特徴とする高純度チタン材。

(2) 高純度チタン材のウラン, トリウムの含有量が, いずれも 0.001 ppm 以下である特許請求の範囲第1項記載の高純度チタン材。

(3) 溶融塩電解法によって得た粗チタン材を  $5 \times 10^{-3}$  mmHg 以下の高真空中で溶解することを特徴とする高純度チタン材の製造方法。

(4) 溶解が, 電子線溶解 (EB 溶解) である特許請求の範囲第3項記載の高純度チタン材の製造方法。

(5) 粗チタン材が針状チタン材である特許請求の範囲第3項記載の高純度チタン材の製造方法。

(6) 溶融塩電解法で針状チタン材を得, 該針状チ

タン材をそのまま電子線溶解する特許請求の範囲第4項又は第5項記載の高純度チタン材の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[発明の目的]

(産業上の利用分野)

本発明は高純度チタン材に関し、更に詳しくは、半導体素子の表面に配線網を形成する際に用いる材料として有用な高純度チタン材に関する。

(従来の技術)

各種の半導体素子の表面には、その使用目的に応じて、導電性金属材料を用いて複雑模様の配線網が形成されている。この配線網を形成するためには、通常、まず、半導体素子の表面に例えばスパッタ法を適用して  $\alpha$ -Si, Al, Au などの導電性金属の薄膜を形成し、その後この薄膜に所定のニッチング処理を施して所望する配線回路以外の部分を除去して配線網を残置せしめるのである。

ところで、最近は素子の経路短小化が進められているが、その一環として配線網を緻密に形成する、つまり回路幅を狭小にしたり回路の厚みを薄くしたりする努力がなされている。

このように半導体素子における集積度が向上していくと、用いた配線材料の配線抵抗による信号の遅延問題が生じたり、または、その材料が低融点材料であった場合には素子の作動時に配線網における抵抗発熱によって配線の断線が起るといふ問題が生じはじめる。

このようなことから、配線材料としては、高融点であると同時に低抵抗であり、またLSI、VLSI、ULSIのプロセスを大幅に変更することが必要である材料が強く要望されているが、そのような材料としては、Mo、W、Taと並んでTiが注目されている。

一方、半導体素子の表面に配線網を形成する前段の工程である導電性金属薄膜の形成工程には、スパッタ法が主に適用されている。

この方法は、半導体素子の表面に形成すべき

線により素子がダメージを受け結局は素子の動作信頼性が著しく低下するのである。

ところで、Ti材の製造方法としては現在のところ次の3つの方法が広く適用されている。

その1つは、TiCl<sub>4</sub>のようなTi化合物をNa、K、Mgのような活性金属で熱還元する方法で、クロール(Kroll)法、フンター(Hunter)法と呼ばれている。第2の方法は、TiI<sub>4</sub>のようなチタン化合物を熱分解する方法で、アイオダイド(Iodide)法と呼ばれている。そして第3の方法は、例えばTiCl<sub>4</sub>、或いはK<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>等を溶融塩電解する方法である。

このようにして製造されたTi材は通常スポンジ状又は針状をしているので、一般には、次にこのTi材を例えば $10^{-2} \sim 10^{-3}$  Torrの真空中でアーク溶融してインゴットとし、それをターゲット材として使用する。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、上記した従来方法で製造されたTi材は、いずれもその純度は2N~3N

62-280335  
薄膜の構成材料から成るターゲットに所定のイオン種を入射してターゲット構成材料を叩き出しこれを半導体素子表面に被着せしめる方法である。

このスパッタ法の適用に際しては、上記したような金属材料でスパッタ用のターゲットを製造することが必要である。

すなわち、Tiの配線網を形成するときには、ターゲットにTi材を用いるのである。この場合のTi材は高純度であることが必須条件となる。

例えば、Ti材に不純物として酸素が含まれている場合にはTi材自体がもろくなり、形成された薄膜の電気抵抗が大きくなって配線網の溶断等の事故が多発しはじめ、Fe、Ni、Crのような重金属はVLSIなどと形成された薄膜との界面接合部におけるリーク現象の原因を構成し、Na、Kのようなアルカリ金属はVLSI等のSi中を容易に遊動して素子特性を劣化させるからである。また、U、Thはそれらの放射するα

(99%~99.9%)程度であり、64Kビット用のスパッタターゲットとしては使用できるが、しかし256Kビット、1Mビット、更には4Mビット以上の場合には配線材料のターゲット材としては不適当である。

すなわち、前述したようにTi材中の各不純物は少なければ少ないほど配線材料としては好適であり、例えば4M以上のLSI用の配線材料を考えた場合、酸素は250ppm以下、重金属は10ppm以下、アルカリ金属は0.01ppm以下であることを必要とすることが見出されたが、しかし、上記したような従来の工業的方法ではこのように高純度のチタン材の製造が極めて困難である。

本発明は、LSIの配線材料としてのTi材における上記した問題を解消し、素子機能に悪影響を及ぼす不純物元素の含有量が極めて少なくしかも工業的に容易に製造することができる高純度Ti材の提供を目的とする。

[発明の構成]



(問題点を解決するための手段・作用)

本発明者らは上記目的を達成すべく前述した各製造法につき鋭意検討を加えた結果、鉾石から得られたスポンジ状又は針状のTi材をアーク溶解して製造すると、たとえそのTi材が高純度のものであっても得られたインゴットにおいて酸素含有量が増加するという事象を見出した。具体的には、1回のアーク溶解で200~300ppmの増量である。この新たな知見に基づき更に研究を進め、溶融塩電解法で針状チタン材を製造し、このチタン材をアーク溶解法に代えて電子線溶解法(EB法)で $5 \times 10^{-5}$ abar以下の高真空中において溶解してインゴットにすると、このインゴットは、前述した酸素の汚染はなく、Fe, Ni, Cr等の重金属; Na, K等のアルカリ金属の含有量が極めて少なくなり、LSI, VLSI, ULSIなどの配線材料として有用であるとの事象を見出し本発明の高純度Ti材を開発するに至った。

すなわち、本発明の高純度Ti材は、酸素含  
れぞれ96~325ppmである針状Tiが得られる。

得られた針状Tiは次に、外部からの汚染を防止しながらEB溶解炉に送入される。上記の溶融塩電解法で得られた針状Tiを通常はプレスでコンパクト化し、これを電極としてEB溶解することが考えられるが、しかし、その場合は工具との接触、コンパクト成形時の変形で汚染するので、本発明においては、この外部汚染を防止するために、針状Tiをそのまま真空中でバイブレーター式グラニュー投入したのちEB溶解を実施することが必要である。

EB溶解炉においては、炉内を $5 \times 10^{-5}$ abar以下、好ましくは $2 \times 10^{-5}$ abar以下の真空度に保持し、かつフロンパッフルを使用して拡散ポンプオイルの炉内への混入を防止しつつ、針状TiのEB溶解を行なう。

EB溶解時における操作条件は格別限定されるものではないが、Na, Kの精製効果や酸素の汚染吸収を考慮して溶解速度を選定することが求め

62-380335  
有量250ppm以下(好ましくは200ppm以下); Fe, Ni, Crの各元素の含有量10ppm以下; Na, Kの各元素の含有量0.1ppm以下; であることを特徴とし、かつ工業的規模での大量製造が可能なTi材であることを特徴とし、その製造方法は、溶融塩電解法によって得た粗チタン材を電子線溶解することを特徴とする。

本発明のTi材は例えば次のようにして製造することができる。

まず最初に、溶融塩電解法によって針状Tiを製造する。Ti原料としては例えば $K_2TiF_6$ を用い、とくにU, Thの含有量の少ない $TiO_2$ を用いることが好ましい。電解浴としては、 $K_2TiF_6-NaCl$ などが好ましく、また電解温度は730~755℃、電圧6.0~8.0Vが好適である。

このような条件下で溶融塩電解することより、通常は、酸素100~160ppm; Fe, Cr, Niがそれぞれ0.75~6ppm; Na, Kがそれぞれ96~325ppmである針状Tiが得られる。例えば、1.75~2.3kg/hrが好ましい条件である。

この過程で、通常アーク溶解法を適用したときに生起する酸素含有量の増加という問題は真空排気のコングクタンスの大幅な改善によりなくなり、得られたEB製造材において酸素は250ppm以下に抑制されたままでNa及びKが大幅に減少し、また、他の不純物元素も減少することはあられ増量することはなくなる。

#### (実施例)

##### 実施例

電解浴:  $K_2TiF_6-NaCl$  (重量比、 $K_2TiF_6$  16%,  $NaCl$  84%)、電解温度755℃、電流200A、電圧80Vで溶融塩電解して、酸素含有量100~160ppm、Fe 10ppm以下、Cr 18ppm以下、Ni約1ppm、Na約325ppm、K約175ppmの針状Ti材を製造した。このTi材をそのままグラニュー投入機に挿入し真空中で外部汚染を防止しながら真空中でEB溶解炉に投入した。炉内を $1 \times 10^{-5}$

abarの高真空にし、フレオンバンプで拡散ポンプオイルの混入を防ぎ、20KV、フィラメント電流1.3~1.5A、EB出力26~30KV、溶解速度2kg/hrの条件でEB溶解して直径80mmのインゴットを製造した。これを鍛造しスパッタターゲットとし、ULSIに用いた。

得られたインゴットの元素分析を行ないその結果を表に示した。

同様の針状Ti材を真空度 $8 \times 10^{-4}$ abarのアーク溶解で製造してインゴット（比較例1）とし、このインゴットの分析結果も併記した。

また、四塩化チタン（TiCl<sub>4</sub>）をマグネシウムで還元して得られたスポンジ状チタン、すなわちクロール法により製造された粗チタンをアーク溶解して得られたチタン材を用いて同様の分析を行い、これを比較例2として表に示した。

更に、四イオウ化チタン（TiI<sub>4</sub>）をアイオダイド法を用いて熱分解し、得られたクリスタルチタンを用いて同様の分析を行い、これを比較例3として表に示した。

次に参考のため、実施例のTi材、比較例1のTi材、比較例3のTi材および市販のTi材（酸素含有量約1000ppm）につき、それぞれ表面硬さ（ヴィッカース硬さ：Hv）を測定し各値と酸素含有量との関係を図に示した。

この表から明らかなように、本発明のチタン材はLSI、VLSI、ULSIなどの配線材として必要な柔らかさを有している。

本発明の高純度Tiの優れた特性を更に示すものとして、残留抵抗比RRR273が挙げられる。すなわち、金属を低温に冷却すると、熱振動による電気抵抗分が消えて本来なら抵抗は零になるはずであるが、不純物によって抵抗分 $\rho_0$ が残る。これが残留抵抗である。T=273Kのときの $\rho_{273}$ との比RRR273= $\rho_{273} / \rho_0$ が大きい程、残留抵抗が少なく純度が優れていることを示す。

本発明ではこれらの関係についても試験を行い、本発明の高純度チタンがRRR273 $\geq 45$ という優れた値を示すことを見出した。この関係

不純物の種類	酸素	実施例	比較例1	比較例2	比較例3
		100~150 ppm	200~300 ppm	400 ppm	20~100 ppm
	Fe	0.4~0.8	3~5	50	20
	Cr	0.3~0.5	3~6	10	15
	Ni	0.1~0.3	0.75	50	20
	Na	0.05	0.7	0.05	10
	K	0.05	0.5	0.05	10
	U	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	Th	"	"	"	"

を第2図に示す。

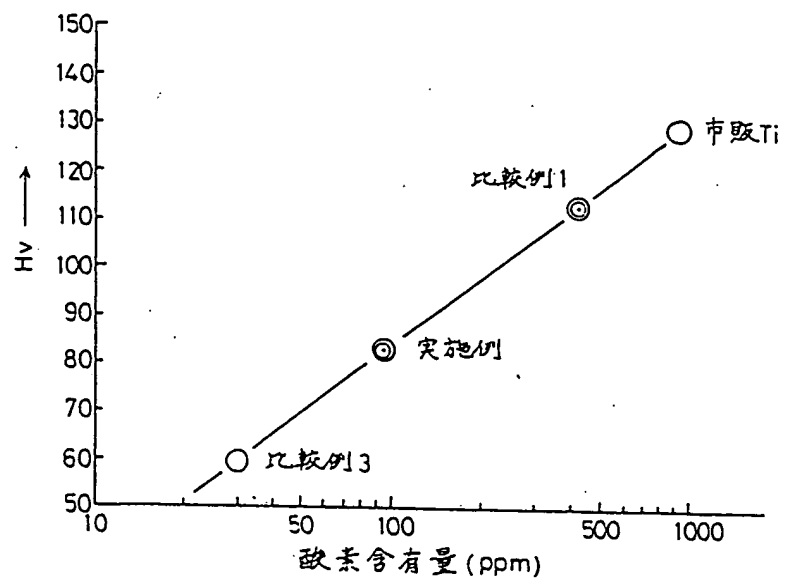
なお、更にEB溶解前に原料を $1.3 \times 10^{-4}$ abar以上、1000℃以上で真空脱ガス処理を行うことにより歩留りが大幅に向上した。

#### 【発明の効果】

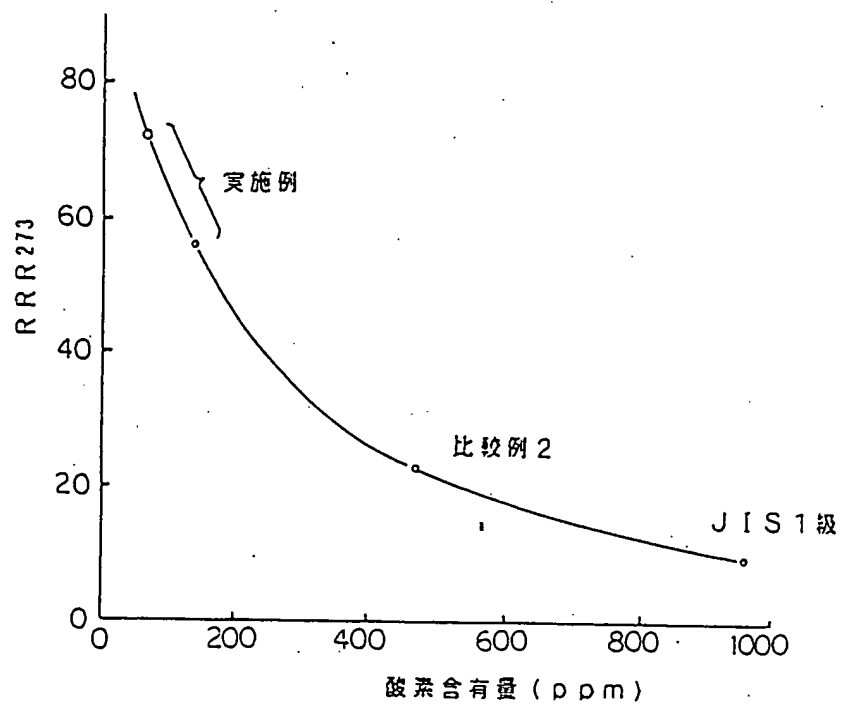
以上の結果から明らかなように、本発明のチタン材は、LSI、VLSI、ULSIなどの配線材料としてみた場合、忌避すべき不純物元素の含有量が非常に少ない。そして、その製造方法も極めて工業的に能率的であり、そのことは、比較的不純物含有量の少ないアイオダイド法が生産性の低い方法であることに比べて有用であるといえる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、各種Ti材の酸素含有量(ppm)とヴィッカース硬さ(Hv)との関係を表わす図、第2図は不純物、特に問題となる酸素含有量(ppm)と残留抵抗比RRR273との関係を表す図である。



第 1 図



第 2 図